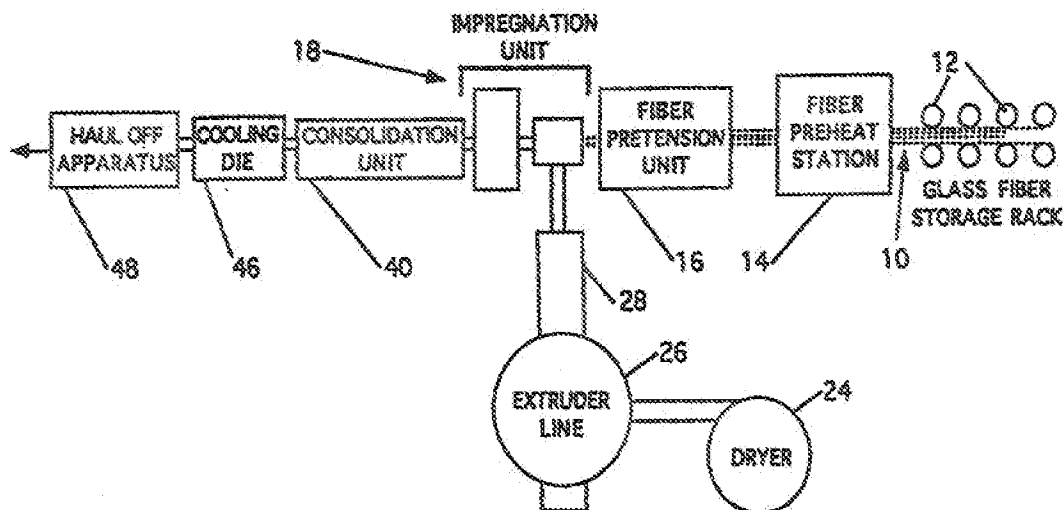




INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 6 : C08J 5/00		A2	(11) International Publication Number: WO 99/01501
			(43) International Publication Date: 14 January 1999 (14.01.99)
(21) International Application Number: PCT/US98/11826		(81) Designated States: BR, CA, JP, KR, MX, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) International Filing Date: 9 June 1998 (09.06.98)			
(30) Priority Data: 08/888,340 2 July 1997 (02.07.97) US		Published Without international search report and to be republished upon receipt of that report.	
(71) Applicant: THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/US]; 2030 Dow Center, Midland, MI 48674 (US).			
(72) Inventors: EDWARDS, Christopher, Michael; 11 Grange Road, Buxton, SK17 6NH (GB). D'HOOGHE, Edward, Louis; Steensdijk 56, NL-4561 GN Hulst (NL).			
(74) Agent: WILLIS, Reid, S.; Patent Dept., P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).			

(54) Title: FIBER-REINFORCED COMPOSITE AND METHOD OF MAKING SAME



(57) Abstract

Fiber-reinforced composites prepared from a depolymerizable and repolymerizable polymer have the processing advantages of a thermoset without being brittle. Impregnation of polymer into the fiber bundle can be achieved with ease, while still producing a composite with excellent physical properties and high damage tolerance.

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
D08J 5/04

(11) 공개번호 특 2001-0014389
(43) 공개일자 2001년 02월 26일

(21) 출원번호	10-1999-7012560	(87) 국제공개번호	WO 1999/01501
(22) 출원일자	1999년 12월 30일	(87) 국제공개일자	1999년 01월 14일
반역문제출일자	1999년 12월 30일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/11826		
(86) 국제출원출원일자	1999년 06월 09일		
(81) 지정국	단 유령특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스웨덴, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 오나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 시아프러스 국내특허 : 브라질, 캐나다, 일본, 대한민국, 멕시코		
(30) 우선권주장	08/888,340 1997년 07월 02일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다크 케미칼 컴퍼니, 그레햄 A. 테일러		
	미국, 미시간 48674 미들랜드 다크 센터 2030		
(72) 발명자	해드워즈크리스토퍼마이클		
	영국메소퍼미176번메이치백스톤그레인저로드11		
	투기해드워즈루이스		
	네덜란드엔헬-4561게엔홀스트스텐엔세다작56		
(74) 대리인	이병호		

심사결과 : 없음

(54) 섬유-강화된 복합재료 및 그의 제조방법

요약

해중합성 및 제중합성 용합제로부터 제조된 섬유-강화된 복합재료는 취성이 없는 열경화성 수지의 가공 장점을 갖는다. 여전히 물리적 특성이 우수하고 내수습성이 높은 복합재료를 제조하면서, 용합제를 섬유 속 내로 용이하게 함침시킬 수 있다.

도면

도1

색인어

섬유-강화된 복합재료, 열경화성 및 제중합성 용가소성 용합제(DRT), 합침, 섬유속, 인발성형

발명자

본 발명은 섬유-강화된 복합재료에 관한 것이다. 섬유를 인발성형 장치내로 인출하고, 섬유를 수지로 함침시키고, 구조물을 가열한 다이에서 동시에 성형시키고 경화시킴으로써 섬유-강화된 복합재료를 제조하는 방법은 공지되어 있다(참조: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 4, John Wiley & Sons, New York, pp. 1-29 (1986)). 낮은 용융 점도가 효율적인 수지 함침을 위하여 요구되기 때문에(복합재료의 허용되는 특성에 필요한 필요 조건), 열경화성 물질이 용가소성 물질에 비해 바람직하게 사용되어 왔다. 열경화성 수지 복합재료는 기계적 특성이 우수한 반면, 용액 단점이 있다; 즉 열경화성 수지 매트릭스는 비교적 제한된 신도를 갖고, 열경화성 수지 연구제는 복잡하지 않은 취형성 무기 화합물(YOC)의 용액이며, 복합재료는 재성형되거나 재소환될 수 없고, 이들의 생산물은 인계가 있다.

최근에, 용가소성 물질을 사용하여 복합재료를 제조하고자 하는 시도가 있어 왔다. 예를 들면, 호웰리(Hawley)는 미국 특허 제4,433,387호에서 용융된 용가소성 수지 물질을 섬유를 매립시킨 다이형 용해 인출시키는 것을 교시하고 있다. 미국 특허 제4,553,262호에서 콕스웰 등(Coxwell et al.)은 다수의 섬유를 합침제를 통해 계속해서 인출함으로써 수록되는 섬유-강화된 조성물을 기재하고 있는데, 이는 섬유를 적층

[illegible][illegible][illegible][illegible]

비율 앞미끄러움-오프(wipe-off) 원칙에 따르면, 총채권액의 100%가 채권자들에게 배분된다.

[illegible]

시킨 다음, 섬유속을 수지 용융물로 섬유시키는 합침 장치(18)를 통해 인장시킨다.

수지 용융물은 바람직하게는 다음 방법으로 제조된다. 고체 수지를 과립화한 다음, 제습기(24)에서 물 200ppm 이하, 보다 바람직하게는 물 100ppm 이하로 건조시킨다. 이어서, 제습된 과립화 수지를 유동하게는 전단공회와 열에 의해 수지를 용융시키는 가열된 압축 압출기(26)를 통해 압출시킨다. 이어서, 수지 용융물을 가열된 수지 채널(28)을 통해 합침 장치(18)로 운반한다.

마찬가지로, 도 2를 언급하면, 합침 장치(18)는 하나 이상의 합침 편(20)과 합침의 로드(22)를 포함한다. 합침 편(20)은, (a) 2개의 서로 채널의 수지 용융물 견입을 제1 채널(32)과, 합침 편(20)을 수지의 용융 이상인 온도 또는 DRTP의 경우, 해당하여 일어나는 온도 이상, 바람직하게는 약 300 내지 약 350°C의 범위로 가열된 채널 유제시키는 카트리지 가열가열 제2 채널(34); 및 (b) 합침 편(20)에서 새로 개구부 위로 제1 채널(32)에 부합하여 연신된 영역(36)을 장착함으로써 형성된 슬롯을 형성하는 실질적으로 원주형 영역(38)을 포함한다. 합침 편(20)의 상단의 새로 개구부는 수지 용융물이 섬유속(10)과 접촉하는 수단을 제공한다. 섬유속은 제1 채널을 통한 수지 용융물의 유동에 대해 실질적으로 가로 방향으로 열선을 통해 인장된다. 용융물과 섬유속의 접촉은 도 2에 (38)로서 나타내었다.

용어 '상단의 개구부'는 편의를 위해서 사용되고, 합침 편(20)의 형태를 결코 제한하고자 함이 아니를 이해해야 한다. 더욱이, 섬유속(10)이 통과하고 수지와 접촉할 수 있는 슬롯의 구조는, 새로운 간 층을 형성할 수 있는 것과는 다른 방법으로 수행할 수 있다.

섬유속(10)을 합침 편(20)의 슬롯을 통해 인장시키고 수지 용융물로 섬유시키기 후, 순차된 섬유속(10a)은 수지의 합침을 촉진시키는 일련의 슬롯 로드(22)를 통해 적조된다. 형성된 섬유속(10a)을, 처음으로 섬유속(10a)을 결합시키는 다이(42)와 섬유속(10a)을 포착하는 결합력으로 추가로 결합시키고, 결합된 결합력을 제거하고, 결합력을 형성시키는 다음에 오버-오버(44)를 갖는 압출 장치(40)를 통해 인장시킨다. 각각의 오버-오버(44)는, 결합된 부분의 융합을 갖는 개구부를 갖는다. 개구부의 개수는 결합된 부분의 폭과 치수에 도달할 때까지 합침 장치(18)의 더 아래쪽으로 보다 더 적조된다. 도 2는 오버-오버(44)의 바람직한 설계도를 나타낸다.

다시 도 1을 언급하면, 복합재료 단편은 용융물을 용고시키고 정확한 표면을 제공하는 얇은 다이(46)를 통해 인장시킨다. 얇은 다이(46)는 열처리 결합력의 치수를 갖도록 설계된다. 완성된 결합체는 바람직하게는 카터리저식 인화장치 기계(caterpillar-type haul off machine)(48)에 의해 인장시킨다. 바람직하게는 시공의 대량 생산적으로 결합하게 결합된 섬유는, 완성된 섬유속(10a)을 복합재료 결합체의 총 길이의 약 30%까지 이상, 바람직하게는 약 50%까지 이상, 보다 바람직하게는 약 65%까지 이상을 구성한다. 강화 섬유는 실질적으로 복합재료의 길이와 일치하게 된다. 인장성형된 단편은 밀리미터 내지 센티미터의 양의 인장력을 갖는 길이로 절단할 수 있고, 열성형, 핫스탬핑(hot stamping) 및 용접을 포함하는 양의 기술분야에 널리 공지된 기술을 사용하여 추가로 형성할, 성형 또는 연결할 수 있다. 복합재료, 복합체의 바람직한 특징은 단일층 두께가 0.5mm 이상, 바람직하게는 1mm 이상, 보다 바람직하게는 2mm 이상, 가장 바람직하게는 3mm 이상인 복합재료의 제조방법을 제공한다.

섬유속(10)은 복합재료에 대한 중합체의 바람직한 부분은 가열시 해중합되고 냉각시 재중합되는 열가소성

중합체이다. 이러한 열가소성 중합체의 예로서는 우선 단위 ---Z---C---NH--- 의 중합체(여기서, Z는 S 또는 O, 바람직하게는 O이고, Z'는 S, O, N-알킬 또는 NH, 바람직하게는 O 또는 NH, 보다 바람직하게는 O이다)가 있다. 바람직한 DRTP는 열가소성 폴리우레탄 및 열가소성 폴리우레탄이다.

DRTP는 (a) 디이소시아네이트 또는 디이소티오시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트, (b) 2개의 활성 수소 그룹을 갖는 저분자량 화합물(3000 Dalton 이하) 및 (c) 알코올, 2개의 활성 수소 그룹을 갖는 고분자량 화합물(일반적으로 분자량은 약 500 내지 약 8000 Dalton의 범위이다)을 대략 3:1:1의 양으로 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 디이소시아네이트 또는 디이소티오시아네이트와 결합된 저분자량 화합물은 경질 부분 함유물로서 공지된 것에 가려지고, 디이소시아네이트 또는 디이소티오시아네이트와 결합된 고분자량 화합물은 연질 부분 함유물로서 공지된 것에 가려진다.

본원에서 사용된 바와 같이, 용어 '활성 수소 그룹'은 아민, 티올, 티올-아민 또는 하이드록시-아민, 또는 이소시아네이트 그룹과 반응하는 그룹을 지칭한다.

첨록식 1



상기 반응식에서,

Z와 Z'는 앞에서 정의한 바와 같고,

R과 R'은 지환족, 방향족 또는 지환족 또는 방향족 배합물일 수 있는 연결 그룹이다.

2개의 활성 수소를 갖는 화합물은 디올, 디아민, 디티올, 하이드록시-아민, 티올-아민 또는 하이드록시-티올, 바람직하게는 디올이다.

DRTP는 경질 또는 연성일 수 있다. 연성 DRTP, 바람직하게는 열가소성 폴리우레탄(STPU)은 쇼어 A 경도가

95 이하이고, 1가 25℃ 이하임을 특징으로 한다. 강성 RTP, 바람직하게는 강성 열가소성 폴리우레탄 (RTPU)의 유리 전이 온도(T_g)는 50℃ 이상이고, 통상적으로 경질 부분 함유량을 75% 이상 함유한다. RTPU에 관한 설명과 미의 제법은, 예를 들면, 미국 특허 제4,376,934호(Goldwasser et al.)에 기술되어 있다. RTP는 본 발명의 복합재료에 대한 바람직한 열가소성 중합체이다. 시판 RTP의 예로서는 '이소플라스트' (ISOPLAST) The Dow Chemical Company의 상품명) 산업을 열가소성 폴리우레탄이 있다.

바람직한 디아소시아네이트로서는 방향족, 지방족 및 지환족 디아소시아네이트 및 이들의 배합물을 포함한다. 이들 바람직한 디아소시아네이트의 대표적인 예는 미국 특허 제4,385,133호; 제4,522,976호 및 제5,167,898호에서 찾을 수 있다. 바람직한 디아소시아네이트로서는 4,4'-디아소시아네이트디페닐메탄, p-페닐렌 디아소시아네이트, 1,3-비스(디아소시아네이트메틸)사이클로헥산, 1,4-디아소시아네이트사이클로헥산, 헥사메틸렌 디아소시아네이트, 1,5-니프틸렌 디아소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐 디아소시아네이트, 4,4'-디아소시아네이트디사이클로헥실메탄 및 2,4-톨루엔 디아소시아네이트가 있다. 4,4'-디아소시아네이트디사이클로헥실메탄 및 4,4'-디아소시아네이트디페닐메탄이 보다 바람직하다. 4,4'-디아소시아네이트디페닐메탄이 가장 바람직하다.

2개의 합성 수소 그룹을 갖는 바람직한 저분자량 화합물은 메틸렌 클리올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥산디올, 디메틸렌 클리올, 트리메틸렌 클리올, 테트라메틸렌 클리올, 펜타메틸렌 클리올, 네오펜탄 클리올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,4-(비스(4-히드록시메틸)아미노)벤젠, 2,2-비스(4-히드록시-4'-에톡시페닐)프로판(즉, 에톡실화 비스페놀 A) 및 이들의 혼합물이다. 보다 바람직한 합성 중합체는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 디메틸렌 클리올, 트리메틸렌 클리올, 테트라메틸렌 클리올 및 이들의 혼합물이다.

RTP는 2개의 합성 수소 그룹을 갖는 고분자량 화합물로부터 형성된 구조 단위를 일련으로 함유할 수 있으며, 바람직하게는, 이는 분자량이 바람직하게는 약 750 이상, 보다 바람직하게는 약 1000 이상, 가장 바람직하게는 약 1500 이상이고; 바람직하게는 약 6000 이하, 보다 바람직하게는 약 5000 이하인 클리올이다. 이러한 고분자량 클리올 단위를 RTP, 바람직하게는 RTP의 충분히 낮은 분율을 구성하여 RTP의 1가 50℃ 이상에 되게 한다. 바람직하게는, 고분자량 클리올 단위는 RTP의 약 25중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 10중량% 이하, 가장 바람직하게는 약 5중량% 이하, 약 0중량%를 구성한다.

고분자량 클리올은 바람직하게는 폴리메스테르 클리올 또는 폴리에테르 클리올 또는 이들의 배합물이다. 바람직한 폴리메스테르 클리올 및 폴리에테르 클리올의 예로서는 폴리카프로락톤 클리올, 폴리옥사이데일렌 클리올, 폴리옥시프로필렌 클리올, 폴리옥시테트라메틸렌 클리올, 폴리메틸렌 아디페이트, 폴리부틸렌 아디페이트 클리올, 폴리메틸렌 부틸렌 아디페이트 클리올 및 폴리(헥사메틸렌 카보네이트 클리올) 또는 이들의 배합물이 있다.

반응물의 이소시아네이트-대-개, 바람직하게는 미의 비율은 약 0.95:1, 바람직하게는 약 0.975:1, 보다 바람직하게는 약 0.985:1 내지 약 1.05:1, 바람직하게는 약 1.025:1, 보다 바람직하게는 약 1.015:1로 다양하다.

RTP, 바람직하게는 RTP는 유리하게는 이소시아네이트 그룹과 합성 수소 그룹, 바람직하게는 하이드록실 그룹과의 반응을 촉매하여 우레탄, 우레아 또는 티오우레아 결합, 바람직하게는 우레탄 결합을 형성시키고, 중합체의 최종한 동안 황소를 유지하여 우레탄, 우레아 또는 티오우레아 결합, 바람직하게는 우레탄 결합의 생성을 및 분자량 증가를 촉매하는, 유화성의 가수분해적으로- 및 열적으로-안정한 촉매의 존재 하에 제조된다. 이와 같은 촉매의 예는 제1주석 옥토에이트와 같은 Sn^2+ 및 디알킬린 디머캅타이드, 바람직하게는 디메틸린 디머캅타이드(DMDEZTM UL-22로서 시판, Witco Chemical의 상품명) 및 미국 특허 제3,661,667호에 상세하게 기재된 것과 같은 디알킬린 디카복실레이트이다. 바람직하게는, 촉매는 반응물의 중합을 기준으로 하여, 약 0.001 내지 약 5중량%의 양으로 존재한다.

RTP가 아닌 열가소성 수지는 본 발명의 복합재료를 제조하기 위해서 RTP와 배합하여 사용할 수 있고, 단 비-RTP는 수지의 용융 정도가 섬유를 효과적으로 함침시키는데 충분히 낮게 유지되는 충분히 높은 양으로 사용된다. 비-RTP의 예로서는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리메틸렌 옥사이드, 폴리메틸렌 옥사이드-폴리스티렌 블렌드, 폴리옥사이데일렌, 폴리프로필렌, 폴리이마이드, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(메틸렌 테레프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)와 폴리(메틸렌 테레프탈레이트)의 폴리메스테르 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 메틸렌-프로필렌-디엔 삼공중합체가 있다.

또한 복합재료는 난연제, UV 안정화제, 안료, 염료, 대전방지제, 향균제, 항균제, 미향제 및 각종 충전제와 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

강화된 열가소성 복합재료는, 해중합성 및 재중합성이 없는 열가소성 수지로부터 제조된 복합재료와 비교하여 통상적으로 탁월한 물리적 특성을 갖는 RTP로부터 제조할 수 있다. 더욱이, RTP를 특히 바람직한 장치와 함께 사용함으로써 합성도를 손상시키지 않으면서, 인장 속도를 바람직하게는 약 1%/분 이상, 보다 바람직하게는 약 2%/분 이상, 보다 더 바람직하게는 5%/분 이상, 가장 바람직하게는 10%/분 이상 확보하게 한다. 바람직한 복합재료의 물적 특성은, 유리 섬유를 사용하는 경우에서조차도, 500MPa 이상, 보다 바람직하게는 750MPa 이상, 가장 바람직하게는 1200MPa 이상이다. 보다 높은 강도는 아로마이드 또는 카본 섬유를 사용하여 달성할 수 있다.

본 발명의 강화된 복합재료는 매우 높은 강도와 강성 및, 스키, 스키 스틱, 골프 지삭, 텐트 기둥, 보리리프, 고속 방직용, 창문 또는 문 레일, 캐비닛 트레일 및 기타 섬유를 캐비닛과 같이 여러개의 내충격성을 요구하는 광범위한 용도로 사용할 수 있다.

다음 실시예는 단지 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주를 제한하고자 함이 아니다.

실시예 - 강성 열가소성 폴리우레탄에 합성된 유리 섬유와의 제조

3개의 층으로 배열된 섬유는 24 트우(제조원: Owens Corning, R43S, 2400tex)를 240°C에서 메일소를 통해 인장시킨다. 미소플라스트TM 2530 폴리우레탄 산업용 열가소성 수지(The Dow Chemical Company의 상표명)를 피오반(Piovan) 제출 건조기에서 8시간에 걸쳐 95°C에서 미리 건조시키고, 콜린스(Collins) 일축 압출기스크류 속도 25rpm, 배럴 지대 온도 250°C(외표), 260°C 및 270°C(내표)에서 가공처리한다. 커넥터는 280°C로 설정한다. 섬유를 폴리우레탄 용융물로 포화시킨 다음, 열계의 가열된 로드를 통해 적층하는 합성 섬유를 통해 섬유의 각 층을 인장시킨다. 각각의 합성 전의 출력 치수는 높이 0.8mm, 폭 60mm이고, 제1 채널 폭이는 10mm이고, 채널 직경은 30mm이다. 합성 편은 285°C로 유지시키고, 다른 로드는 260°C로 유지시킨다. 섬유는 2m/분의 속도로 인장시킨다. 폭 2cm, 두께 2mm(및 다양한 길이)의 치수를 갖는 스트랩이 생성된다. 섬유-강화된 복합재료의 밀착 강도는 1300MPa이고, 굴곡 모듈러스는 419GPa(2378ksi)에 따라 시험된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

해중합성 및 재중합성 열가소성 중합체 수지와, 중합체 수지가 합성되어 있고 복합재료의 길이에 걸쳐 전

개되어 있는 강화 섬유 90중적% 이상을 포함하고, 열가소성 중합체 수지가 화학식 ---Z---C(=O)NH--- 의 구조 단위(여기서, Z는 S 또는 O이고, Z는 S, O 또는 N이다)를 함유하며, 길이가 100mm 이상이고, 단 밀중 두께가 0.2mm 이상인 섬유-강화된 열가소성 복합재료.

청구항 2

제1항에 있어서, Z가 Z'와 Z''이고, 단밀중 두께가 0.5mm 이상인 열가소성 복합재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 열가소성 중합체 수지가, 유리 전이 온도(T_g)가 50°C 이상인 열가소성 폴리우레탄인 열가소성 복합재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 섬유가 수지의 50중적% 이상을 구성하고, 두께가 1mm 이상인 열가소성 복합재료.

청구항 5

가수화제(예로, 및 용액으로-안정한 촉매를 함유하는 강성 열가소성 폴리우레탄을 열가소성 폴리우레탄을 해중합시키는 데 용해된 용도로 가공함으로써 수득된 용융물을 통해 섬유속을 계속해서 인화하는 단계(a);

인화된 섬유속을 해중합된 열가소성 폴리우레탄에 합성시켜 복합재료 용융물을 형성시키는 단계(b);

복합재료 용융물을 두께가 0.2mm 이상인 성형물로 성형시키는 단계(c); 및

복합재료 용융물을 냉각시켜 열가소성 폴리우레탄을 재중합시키는 단계(d)에 의해, 섬유-강화된 강성 열가소성 폴리우레탄 복합재료를 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계(b)에서, 섬유속을 수지가 유동하는 가로 방향으로 통과시키는 데 적합한 실질적으로 서로 평행한 길고 가열된 도관을 통해 폴리우레탄을 유동시키고, 섬유속이 수지에 합침되도록 섬유속을 슬롯으로 통과시킴으로써 섬유를 합성시키는 방법.

청구항 7

섬유속을 복합재료의 용융물에 합성시키는 단계를 포함하여 인화성형에 의해 섬유-강화된 복합재료를 제조하는 방법에 있어서, 섬유속을 용융물이 유동하는 가로 방향으로 통과시키는 데 적합한 실질적으로 서로 평행한 길고 가열된 도관을 통해 용융물을 유동시키고, 섬유속이 용융물에 실질적으로 완전히 합침되도록 섬유속을 슬롯으로 통과시킴으로써 섬유를 합성시키는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 실질적으로 서로 평행한 길고 가열된 도관, 연신되고 실질적으로 원주형의 차입구(差入口) 위로 장착되어 있는 연신된 멤버를 포함하는 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 중합체가 열가소성인 방법.

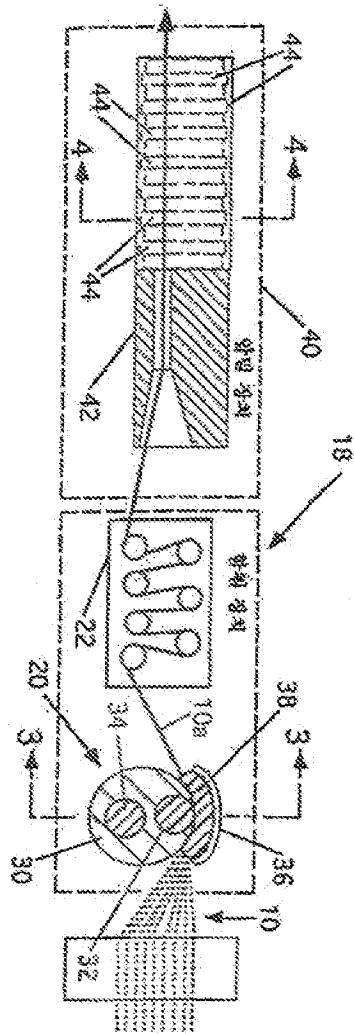
청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 중합체가 열경화성인 방법.

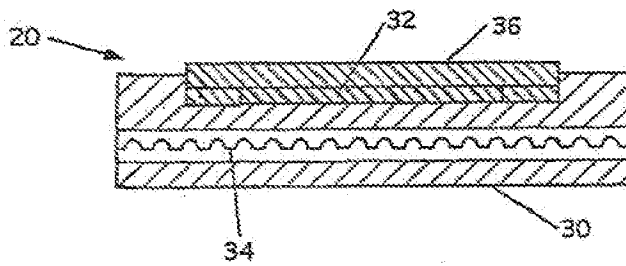
청구항 11

제9항에 있어서, 열가소성 중합체가, T_g가 50°C 이상인 열가소성 폴리우레탄인 방법.

CR2



CR1



8-7

